

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-167807

(43)Date of publication of application : 22.06.2001

(51)Int.Cl.

H01M 14/00
H01L 31/04

(21)Application number : 11-348905

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 08.12.1999

(72)Inventor : NAKAMURA SHIGERU

(54) PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND PHOTOELECTROCHEMICAL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide photoelectric conversion element having high energy conversion efficiency and a photoelectrochemical cell using the same.

SOLUTION: Semiconductor particle layer disposed on conductive support and adsorbing pigment is processed with a solution containing basic polymer compound and then a photoelectric conversion element and a photoelectrochemical cell are obtained by superposing on counter electrodes with a fused salt electrolyte in between.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-167807

(P2001-167807A)

(43)公開日 平成13年6月22日(2001.6.22)

(S1)Int.Cl. ¹	類別記号	P I	チ-33-1 ¹ (参考)
H01M 14/00		H01M 14/00	P 5F051
H01L 31/04		H01L 31/04	Z 5H032

(21) 出願番号	特願平11-34805	(71) 出願人	00005201
(22) 出願日	平成11年12月8日(1999.12.8)	富士写真フイルム株式会社	富士写真フイルム株式会社
		神奈川県南足柄市中区210番地	神奈川県南足柄市中区210番地
		中村 茂	中村 茂
		(72) 発明者	(72) 発明者
		神奈川県南足柄市中区210番地	神奈川県南足柄市中区210番地
		富士写真フイルム株式会社内	富士写真フイルム株式会社内
		(74) 代理人	100073874
		弁理士 萩野 平 (外4名)	弁理士 萩野 平 (外4名)
		Fターム(参考)	5F051 AA14
			5H032 AA06 AS16 B800 CC16 ED04
			EE16 EE20 HH02

(54) 【発明の名称】 光電変換素子および光電気化学電池

57)【要約】

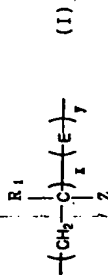
【課題】 高いエネルギー変換効率の光電変換素子およびこれを用いた光電気化学電池を提供する。

【解決手段】導電性支持体上に堅固された、色素が吸着された半導体微粒子層を、塩基性高分子化合物を含む溶液で処理した後に、溶剤塩電解質をはさんで、対電極と重ね合わせることで光電変換素子および光電気化学電池を構成する。

(2)

【特許審判請求の審判】

【備考項Ⅰ】導電性支持体、少なくとも色素を吸収し、半導体微粒子を含む感光層、溶剤塩を含む電解質層および半導体微粒子を有する光電変換素子において、色素を吸収し、半導体微粒子が、一般式(Ⅰ)で表される塩基性高分子化合物を含む液で処理されることを特徴とする光電変換素子。



【式(1)中、Rは水素原子または炭素原子数が1な任意の個のアルキル基を表す。Zは、含窒素炭素環を有する基を表す。Rはエチレン性不飽和基を含む化合物が加齢が促進される限り差し単位を表す。x及びyは各々異なる正の整数を表し、xはモル%以上100、yは異なる正の整数を表し、xはモル%以上100を分以下、yは0モル%以上95モル%以下である。但し、x及びyの和は100モル%である場合、xは100モル%でない。】

【請求項2】 色素を吸着した半導体微粒子が、前記一
式(1)で表される塩基性高分子を吸着してなること
を特徴とする、請求項1記載の光電変換素子。

【請求項3】 前記乙で表される基中の含窒素複素環がイミダゾール環であることを特徴とする請求項1または2記載の光電変換素子。

【請求項4】 前記半導体微粒子を更に2百能以上の求電子性架橋剤を含む液で処理することを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項5】 2官能性以上の求電子性架橋剤が、臭化アルキル化合物、ヨウ化アルキル化合物およびスルホンエーステル化合物から選ばれた請求項4記載の光電変換素子。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかの光電変換素子を用いた光電気化学電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は色素により増感され半導体微粒子を用いた光電変換素子に関する。さらに、これを用いた光電気化学電池に関する。

[0002]

【従来の技術】現在、太陽光発電は単結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池、テルルカドミウムやセレン化インジウム化合物の化合物太陽電池の改良が、実用化の主力技術となっており、太陽光エネルギー変換効率として10%近い発電効率と得られている。しかし、将来に向けてこれらを大きく高効率にする上では、素材製造にかかるエネルギーコストと高効率製品への環境負荷が大きいため、ユーザーにと

ってエネルギーペイバックタイムが長い等の問題点を克服する必要がある。このため、低価格化を目指す、大面積化も容易な有機材料をシリコンに替わる感光材料として用いた太陽電池がこれまで多く提案されてきたが、エネルギー変換効率が1%以下と低く、耐久度も悪いという問題があった。こうした状況の中で、Nature (第355巻、第737頁、1991年) および米国特許4972771号等に、色素によって増強された半導体微粒子を用いた光電変換素子および製造技術が開示された。提案された電池は、カルテニウム晶体によって分光増強された二酸化チタン多結晶質薄膜は作用電圧とする湿式太陽電池である。この方式を第一の手段として二酸化チタン等の安価な酸化物半導体材料を高純度で増強する必要として用いることができ、順次、安価な光電変換素子として提供できる点であり、順次二には用いられる色素の吸収がブロードであり、広い可視光線の波長域にわたって太陽光を電気に変換できることであり、第三にはエネルギー変換効率が高いことである。しかしながら太陽電池として実用するには、更なる変換効率の向上が望まれており、この為に発生電流の増大とともに、開放電圧の増加が望まれている。

[0003] 開放電圧を増加させる為に、電解液にチニルチン酸を添加すること、またはチニルチン酸を含む溶液で電解質をあらかじめ処理した後にチニルチン酸の低分子化合物を添加しても、長期使用での腐食による効率の損失が起こり、またはチニルチン酸を含む溶液で自然腐食電極を処理した場合でも、やはり長期使用での腐食の損失がおこる。またはチニルチン酸以外にポリ-4-ヒニルチンジンの溶液で色素を処理することも知られている、しかし、チニルチン酸を処理するよりも、開放電圧の増加は得られず、フィルファクターの低下により実質的な変換率の向上は達成されていない。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、エネ
ルギー変換効率を向上させた色素増感光電変換素子および光
電変換装置を提供することである。従来の電解質を用いた
色素増感光電変換素子は、不揮発性の有機溶媒環境から成る電解質におい
て、開放電圧を増加させる手段を提供すること、特に長
期使用によって閉回路電圧の増加が維持できる手段を提
供することにある。

(0005)

【課題を解決するための手段】本発明の課題は本発明を特定する下記の事項およびその好ましい態様により達成された。

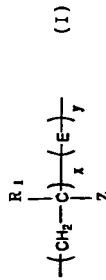
(1) 導電性支持体、少なくとも色素を吸着した半導

(3)

極を有する光電変換素子において、色素を吸着した半導体微粒子が、一般式(1)で表される塩基性高分子化合物を含む液で処理されることを特徴とする光電変換素子。

【0006】

【化2】



・【0007】式(1)中、R₁は水素原子または炭素原子数が1ないし4個のアルキル基を表す。Zは、含窒素複素環を有する基を表す。Eはエチレン性不飽和基を有する化合物から誘導される繰り返し単位を表す。x及びyは各々繰り返し単位のモル組成比を表し、xは5モル%以上100モル%以下、yは0モル%以上95モル%以下である。但し、Zがビリジル基である場合は、xは100モル%ではない。

(2) 色素を吸着した半導体微粒子が、一般式(1)で表される塩基性高分子を吸着していることを特徴とする、上記(1)項記載の光電変換素子。

(3) Zで表される基中の含窒素複素環がイミダゾール環である、前記(1)項または(2)項記載の光電変換素子。

(4) 前項(1)～(3)において、半導体微粒子を更に2官能以上の求電子性基を有する液で処理することとを特徴とする光電変換素子。

(5) 2官能性以上の求電子性基が、臭化アルキル化合物、ヨウ化アルキル化合物およびスルホン酸エステル化合物から選ばれた前記(4)項に記載の光電変換素子。

(6) 前記(1)から(5)項に記載のいずれかの光電変換素子を用いた光電気化学電池。

【0008】
【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。

(1) 光電変換素子
本発明の光電変換素子は、図1に示すように、導電層0、感光層20、電荷移動層30、対極電極層40の順に積層し、前記感光層20を色素22によって増感された半導体微粒子21と当該半導体微粒子21の間の空隙に電荷移動層30から透過した電解質23とから構成する。本発明は、感光層の色素吸着半導体微粒子を本発明の含窒素複素環を有する塩基性高分子化合物を含む液により処理し、電荷移動層が溶融塩を含む電解質であることとを特徴とする。上記の構成で、電解質23は、電荷移動層30に用いる材料と同じ成分からなる。また光電変換素子に強度を付与するため、導電層10間および/または対極電極層40間に、基板50を設けてもよい。以下本発明では、導電層10および

(4)

しい。また低コストでフレキシブルな光電変換素子または太陽電池とするには、透明ポリマーフィルムに導電層を設けたものを用いるのがよい。透明ポリマーフィルムを材料としては、テトラアセチルセルロース (TAC)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、シジジオキチンナフタレン (SPS)、ポリフエニレンスルホニド (PPS)、ポリカーボネート (PC)、ポリアクリレート (PAF)、ポリスルホン (PS)、ポリエチレンスルホニド (PES)、ポリエーテルイミド (PEI)、現状ポリオレフィン、プロム化フェニレンスルホン等がある。十分な透明性を確保するために、導電性金属酸化物の塗布量はガラスまたはプラスチックの支持体12当たり0.01～100gとするのが好ましい。

【0016】透明導電性支持体の抵抗を下げる目的で金属リードを用いるのが好ましい。金属リードの材質はアルミニウム、銅、銀、金、白金、ニッケル等の金属が好ましく、特にアルミニウムおよび銅が好ましい。金属リードは透明基板に蒸着、スパッタリング等で設置し、その上にフッ素をドープした酸化スズ、またはITO膜からなる透明導電層を設けるのが好ましい。また透明導電層を透明基板に設けた後、透明導電層上に金属リードを設けるのも好ましい。金属リード設置による入射光量の低下は好ましくは10%以内、より好ましくは1～5%とする。

【0017】(8) 感光層

半導体微粒子を含む感光層において、半導体微粒子はいわゆる感光体として作用し、光を吸収して電荷分離を行い、電子と正孔を生ずる。色素増感された半導体微粒子では、光吸収およびこれによる電子および正孔の発生は主として色素において起こり、半導体微粒子はこの電子を受け取り、伝送する役割を担う。本発明で用いる半導体は光励起で伝導性電子がキャリアーとなり、アノード電流を与えるn型半導体であることが好ましい。

【0018】(1) 半導体微粒子

半導体微粒子としては、シリコン、ゲルマニウムのよう単体半導体、III-V系化合物半導体、金属のカルコゲン化合物、硫化物、セレン化合物等、またはペロブスカイト構造を有する化合物 (例えばチタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸バリウム等) 等を使用することができ、また前記の通り層の半導体と同じものであってもよい。好ましい金属のカルコゲン化合物として、チタン、スズ、亜鉛、鉄、タンタム、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イトリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、アンチモン、タングステン、カドミウム、亜鉛、銅、銀、アンチモンまたはビスマスの硫化物、カドミウムまたは鉛のセレン化合物、カドミウムのテルル化合物等が挙げられる。他の化合物半導体としては亜鉛、ガリウム、インジウム、カ

6

ドミウム等のリン化合物、ガリウムヒ素または銅-インジウムのセレン化合物、銅-インジウムの硫化物等が挙げられる。

【0020】本発明に用いる半導体の好ましい具体例は、Si、TiO₂、SnO₂、Fe₂O₃、WO₃、ZnO、Nb₂O₅、CdS、ZnS、PbS、Bi₂S₃、CdSe、CdTe、GaP、InP、GaAs、CuInS₂、CuInSe₂等であり、より好ましくはTiO₂、ZnO、SnO₂、Fe₂O₃、WO₃、Nb₂O₅、CdS、PbS、CdSe、InP、GaAs、CuInS₂またはCuInSe₂であり、特に好ましくはTiO₂またはNb₂O₅であり、最も好ましくはTiO₂である。

【0021】本発明に用いる半導体は単結晶でも多結晶でもよい。変換効率の観点からは単結晶が好ましいが、製造コスト、原料確保、エネルギーバリエーション等の観点からは多結晶が好ましい。特に微粒子の半導体が好ましい。

【0022】半導体微粒子の粒径は一般に100～1000nmのオーダーであるが、投影面積を円に換算したときの直径から求めた一次粒子の平均粒径は5～200nmであるのが好ましく、8～100nmがより好ましい。また分散液中の半導体微粒子 (二次粒子) の平均粒径は0.01～100μmが好ましい。

【0023】粒径分布の異なる2種類以上の微粒子を混合してもよく、この場合小さい粒子の平均サイズは5nm以下であるのが好ましい。入射光を散乱させて光捕獲率を向上させる目的で、粒径の大きな、例えば300nm程度の半導体粒子を混合してもよい。

【0024】半導体微粒子の作製法としては、作化溶剤の「ゾル-ゲル法」のアグネス法 (1989年)、技術情報誌の「ゾル-ゲル法」による薄膜コーティング技術 (1995年) 等に記載のゾル-ゲル法、合成とサイ「新合成法」ゾル-ゲル法による単分散粒子の形成とサイ「形制御」、また、第35巻、第9号、102～1018頁 (1995年) に記載のゾル-ゲル法が好ましい。またDe gussa社が開発した塩化物を酸水溶液中で高温加水分解により酸化物を作製する方法も好ましい。

【0025】半導体微粒子が酸化チタンの場合、上記ゾル-ゲル法、ゾル-ゲル法、塩化物の酸水溶液中での高温加水分解法はいずれも好ましいが、さらに清浄度の「酸化チタン」物性および技術」技術堂出版 (1997年) に記載の酸化法および蒸着法を用いることもできる。さらにゾル-ゲル法として、バーゾンのジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサエティ、第80巻、第12号、3157～3171頁 (1997年) に記載の方法や、バーゾンのジャーナル・マテリアルズ、第10巻、第9号、2419～2425頁に記載の方法も好ましい。

【0026】酸化チタンは主としてアナターゼ型とルチル型の2種類の結晶型があり、その製法や熱処理により、いずれの型もとりうるし、しばしば両者の混合物として得られる。本発明の酸化チタンは、アナターゼ型が高い方が好ましく、80%以上であることがさらに好

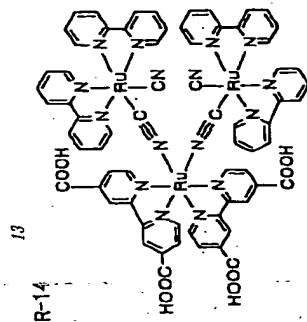
(7)

11	No.	12					
		A _i	D	B ₁	B ₂	B ₃	R _i
	R-1	SCN	2	B-1	B-1	-	-
	R-2	CN	2	B-1	B-1	-	-
	R-3	Cl	2	B-1	B-1	-	-
	R-4	CN	2	B-7	B-7	-	-
	R-5	SCN	2	B-7	B-7	-	-
	R-6	SCN	2	B-1	B-2	-	H
	R-7	SON	1	B-1	B-3	-	-
	R-8	Cl	1	B-1	B-4	-	H
	R-9	I	2	B-1	B-5	-	H
	R-10	SCN	3	B-8	-	-	-
	R-11	CN	3	B-8	-	-	-
	R-12	SCN	1	B-8	B-2	-	H
	R-13	-	0	B-1	B-1	B-1	-

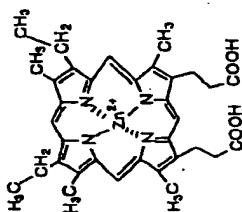
[0045]

〔化5〕

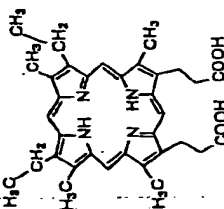
(8)



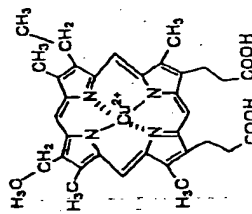
R-16



R-15



R-17



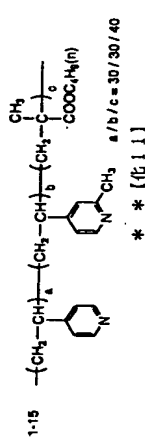
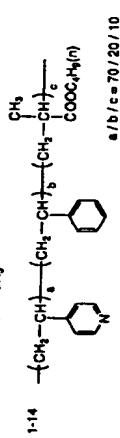
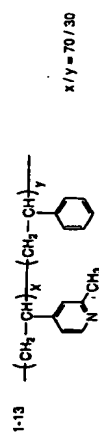
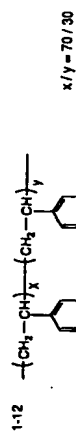
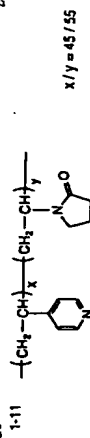
[0046]

〔化6〕

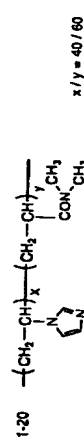
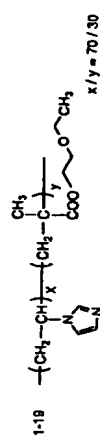
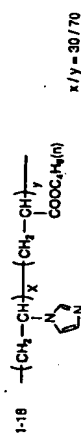
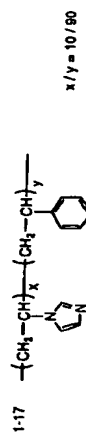
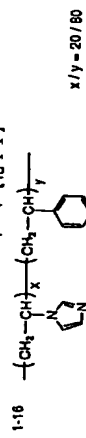
(13)

24

23



[0064]



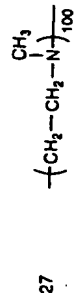
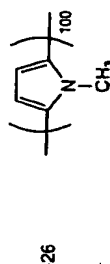
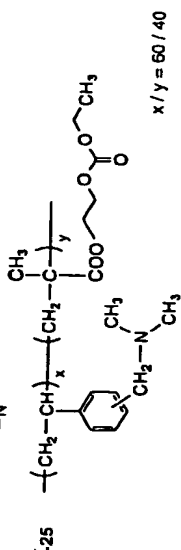
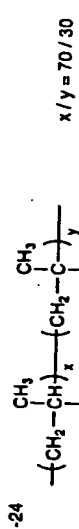
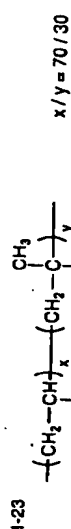
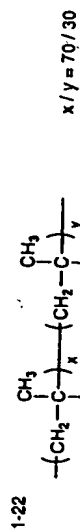
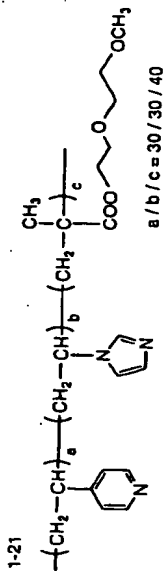
[化12]

[0065]

(14)

26

25



【0066】本発明の高分子化合物は、大體随分、本下 " ル2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート), ジメチル2-2'-アゾビスイソプロパレートなどのアゾ系開始剤、ラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ト-ブチルパーオキシドなどの過酸化系開始剤等である。

【0067】(2) 塩基性高分子化合物溶液による処理本発明で、色素吸着処理する際の色素含有高分子の溶液は、高分子化合物を溶解し得る任意の溶媒を用いて調整することができ、好ましくは非プロトン性溶媒であり、アセロニトリル、メトキシアセロニトリル、ジメチルホルムアミド、エチレンカーボネート、ジメチ

(15)

27
ルカーポーネート、γ-ブチロラクトン等の溶媒を挙げる
ことができる。溶液の濃度は含窒素炭素量の当量換算
で、10当量/ m^3 以上、103当量/ m^3 以下、好まし
くは100当量/ m^3 以上、500当量/ m^3 以下であ
る。

【0068】色素電極の処理は、 20°C 以上 80°C 以下、好ましくは、 40°C ~ 70°C で行う。処理時間は5分~5時間、好ましくは30分~3時間である。

【0069】本発明の塩基性高分子化合物は、色素吸着電極、すなわち半導体微粒子に吸着していることが好ましい。吸着量は特に制限はないが、色素吸着量の10%以下(質量比)であることが好ましい。

【0070】(3) 架橋処理

本発明においては、上記により処理された色素電極を、更に2倍能以上の求電子性強増剤を含む溶液で処理することにより、色素電極表面に吸着もしくは付着した合金系求電子性強増剤と架橋させることもできる。このような求電子性強増剤としては、例えばハロゲン化アルキル、スルホン酸エステル、酸無水物、酸クロライド、イリ、スルホン酸エステル、などが挙げられる。好ましくは、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アラルキル、またはスルボン酸エステルであり、より好ましくは、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アラルキルである。

【0071】ハロゲン化アルキル（アラルキル）として
 は、ヨウ化アルキル（アラルキル）、臭化アルキル（ア
 ラルキル）、塩化アルキル（アラルキル）などが挙げら
 れるが、好ましくは、ヨウ化アルキル（アラルキル）で
 あり、特にアルキレン（アラルキレン）が好ましい。

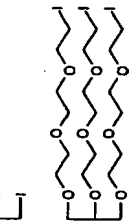
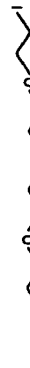
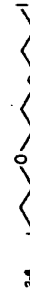
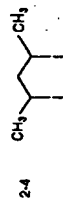
【0072】スルホン酸エステルとしては、メタンスルホン酸エステル、トリフルオロメタンスルホン酸エステルなどのアルキルスルホン酸エステル、p-トールエンスルホン酸エステルなどのアリールスルホン酸エステルなどが挙げられる。

28

【0073】これら求電子性架橋剤の窒素原子との反応可能な部位の数は2以上10以下であり、好ましくは、2以上5以下である。更に好ましいは2以上4以下である。以下に求電子性架橋剤の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

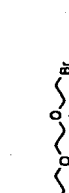
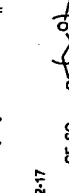
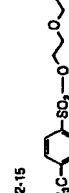
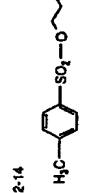
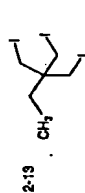
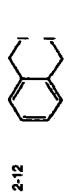
[0074]

【化】3】



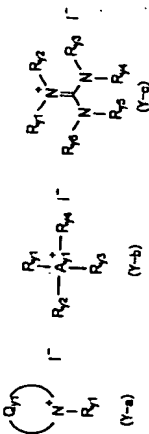
100751

(16)



【0077】(D) 電荷移動型

電荷移動層は色素の酸化体に電子を補充する機能を有する層である。本発明で用いられる電荷移動層は、比較的



〔0082〕 Q_{91} により形成される5環環は、オキサソール環、チアソール環、イミダゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、チアジアゾール環、オキサゾール環、オキサゾール環又はトリアゾール環であるのが好ましく、オキサゾール環又はイミダゾール環であるのが好ましく、オキサゾール環又はイミダゾール環であるのが特に好ましい。 Q_{91} により形成される6員環は、ピリジン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピラジン環、ピリジン環又はトリアジン環であるのが好ましく、ピリジン環であるのが好ましい。

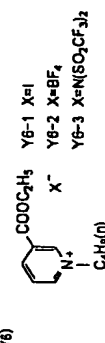
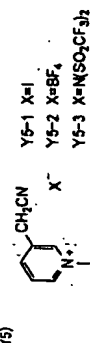
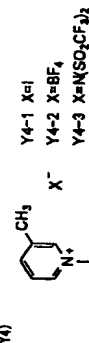
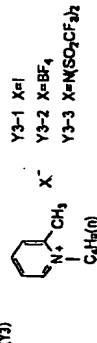
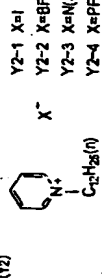
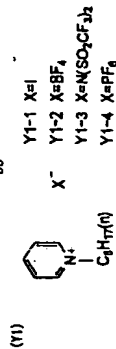
【00084】また、一般式 (V-b) 中の $R_{1j} - R_{2j}$ のうち一つ以上が互いに連結して A_{1j} を含む非芳香族環を形成してよく、一般式 (V-c) 中の $R_{1j} - R_{2j}$ のうち 2 つ以上が互いに連結して環構造を形成してよく、また、一般式 (V-a)、(V-b) 及び (V-c) 中の Q_{1j} 及び $R_{1j} - R_{2j}$ のうち 1 つ以上が互いに連結して環構造を形成してよく、好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子 (F, Cl, Br, I 等)、シアノ基、アロキシル基、カルキシル基 (アルキシル基)、アセチル基、アリール基 (フェニル基)、アルキルチオ基 (メチルチオ基、エチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基 (エトキシカルボニル基等)、炭酸エステル基、炭酸エーテル基 (エトキシカルボネート基等)、アシル基 (アセチル基、プロピオンイル基、ペンゾイル基等)、スルホニル基 (メタンスルホンイル基等)、スルホニル基 (メタンスルホンイル基等)、アシル基 (アセチル基、プロピ

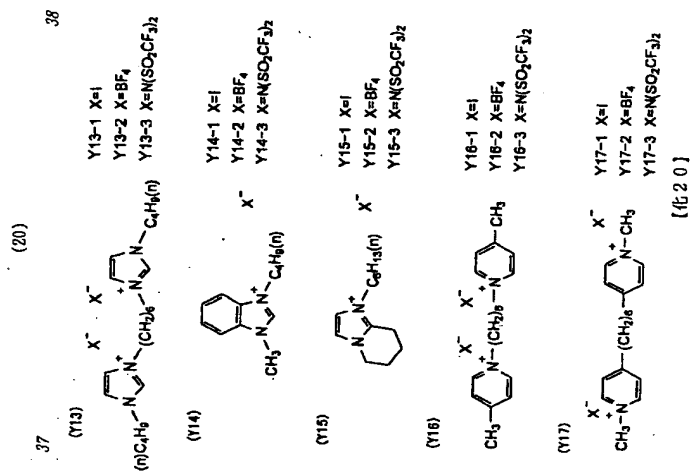
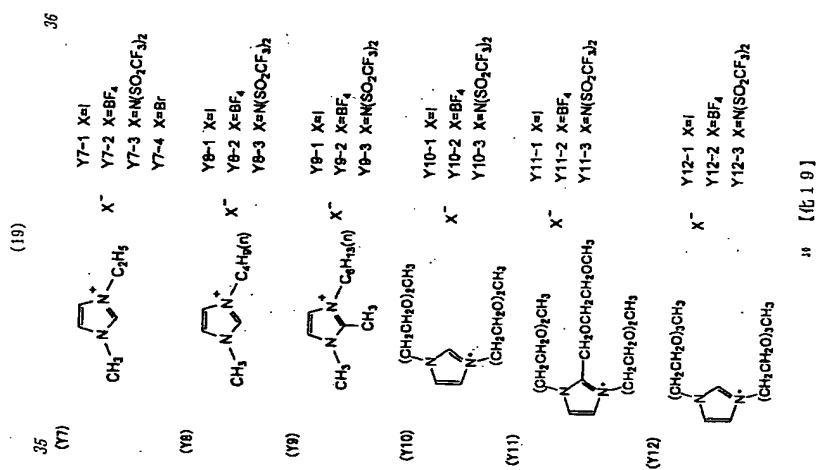
【0085】一般式 (Y-a)、(Y-b) 又は (Y-c) により表される化合物は、Qy1 又は Ry1 ~ Ry6 を介して多量体を形成してもよい。

【0087】上記溶塩は、溶媒を用いない方が好ましく、後述する溶媒を添加しても構わない。この場合、溶塩の含有量は電解質組成物全体に対して50質量%以上であるのが好ましい。また、塩のうち、10質量%以上がヨウ素塩であることが好ましく、50%以上であることがさらに好ましい。

【0089】以下に、本発明において好ましく用いられる溶剤塩の具体例を挙げるが、これらに限定されるわけではない。

【0090】
【化17】



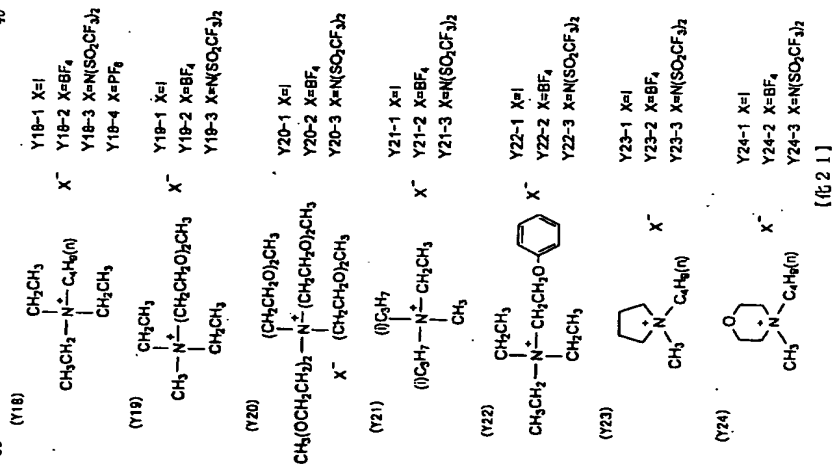


【0093】

【化20】

(21)

39



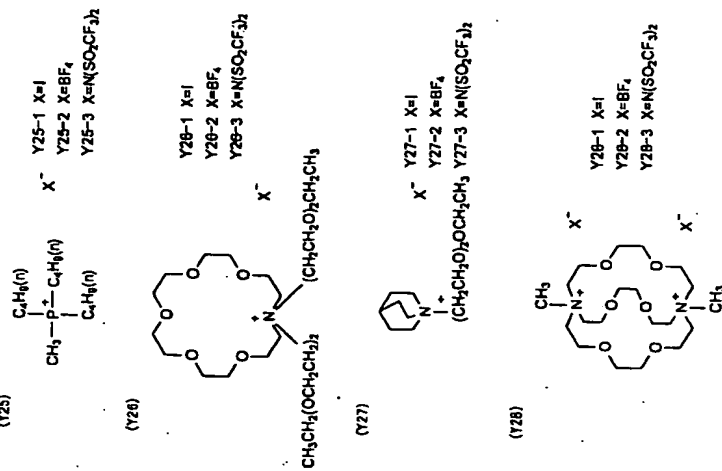
[0094]

[化21]

(22)

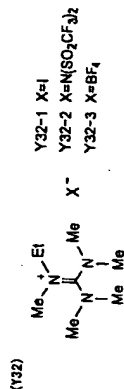
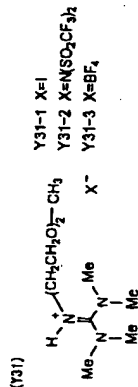
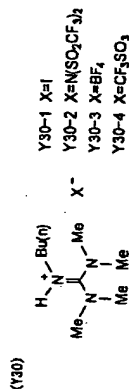
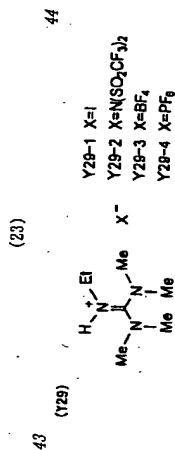
41 (Y25)

42



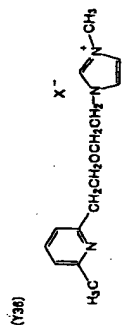
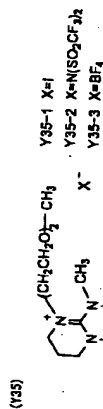
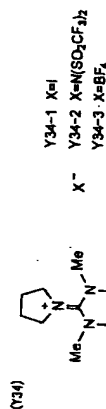
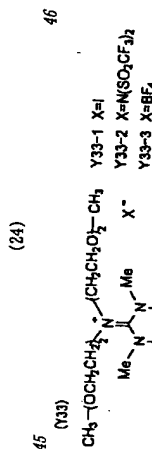
[0095]

[化22]



[9600]

【化23】



Y36-1 X=I
Y36-2 X=N(SO₂CF₃)₂
Y36-3 X=BF₄

(27)

52

51

表-2

サンプル 番号	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	変換率 (%)	備考
1	11.2	0.71	0.68	5.2	本例
2	11.0	0.65	0.65	4.6	"
3	11.0	0.71	0.64	5.0	"
4	10.2	0.73	0.66	4.9	"
5	9.2	0.75	0.66	4.5	"
6	10.9	0.66	0.65	4.6	"
7	11.0	0.66	0.63	4.5	"
8	10.1	0.63	0.63	4.0	比較例
9	9.5	0.61	0.58	3.3	"
10	11.4	0.64	0.53	3.2	"

【0115】上記実施例の結果から、本発明による電極を施した電池は、無処理の電池に対して、開放電圧が相対的に、高い光変換率が得られることが判る。また、乾燥雰囲気中で乾燥させた。この処理済みの電極を、実施例1に記載の方法で光電化学電池を組み立て、実施例1に記載の方法により、電池性能を測定した。次いでこの電池を60℃で1ヶ月間放置した後、再び電池性能を測定することで、性能の安定性を調べた。

【0116】【実施例2】実施例1に従い、色素吸着電極を調製した後、実施例1の表-1記載のサンプル1と同様に、化合物1-17のアセトニトリル溶液で処理した電極を、アセトニトリルで、軽く洗浄した後、表-

表-3

サンプル 番号	実効電圧	処理前の電圧(V)	処理後の電圧(V)	1ヶ月後の電圧 効率 (%)	1ヶ月後の電圧 効率 (%)
11	2-6	0.70	5.3	0.70	5.2
12	2-7	0.72	5.1	0.72	5.1
13	2-14	0.71	5.1	0.70	5.2
14	2-16	0.70	4.9	0.71	5.0
15	2-17	0.73	4.9	0.72	5.0
16	無し (567nm) 比較用	0.71	5.2	0.69	4.9
17	無し (1-アザナフタレン) 比較用	0.63	4.1	0.62	3.0

【0118】表-3に示されるように、本発明により色素吸着電極を含む部分溶液で色素電極を処理した後に、更に、実施例1を含む溶液で処理することにより、開放電圧と変換効率が高くなり、さらに、加熱状態で放置されてもこの高い性能が維持されることが判る。これに対して公知の1-アザナフタレンで処理して得た電池は、初期には高い開放電圧と変換率が得られるものの、その効果は加熱放置により失われた。

【0119】

【発明の効果】本発明によって、エネルギー変換効率に優れた色素増感光電化学電池および光電化学電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で作成した本発明による光電化学電池の構成を示す断面図である。

【符号の説明】

(28)

53

54

10・・・導電層
10a・・・透明導電層
20・・・感光層
21・・・半導体微粒子
22・・・色素
23・・・電解質

30・・・電荷移動層
40・・・対極導電層
40a・・・透明対極導電層
50・・・基板
50a・・・透明基板

【図1】

